

Н. В. Шматкова

ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ

Обобщены результаты исследований комплексообразования $GeCl_4$, $SnCl_4$ с гидразидами и гидразонами. Предложены эффективные методы синтеза комплексов Sn (IV) и выявлены факторы, определяющие их состав, строение, форму координированного лиганда и противомикробную активность.

Ключевые слова: $SnCl_4$, олово (IV), гидразиды, гидразоны, комплексы.

1. Введение

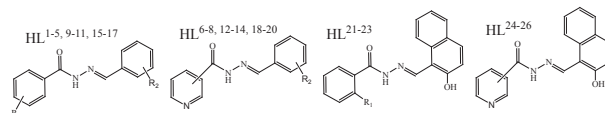
В докладе приведены результаты исследований в области координационной, супрамолекулярной и бионеорганической химии. Комплексы биоактивных металлов и гидразидов(гидразонов), обладают противомикробной, противоопухолевой и противовоспалительной активностью, что обусловлено наличием в их структуре аналога пептидной группы $C(O)NH^-$. Наиболее детально изучены комплексы с d -металлами. Подобная информация для высокозарядных биоактивных p -элементов была получена в рамках канд. дис. Н. В. Шматковой (научный рук. д. х. н., проф. И. И. Сейфуллина). Синтезировано ~ 40 новых комплексов $GeCl_4$ с ароил- и пиридилоилгидразонами, выявлены особенности по сравнению с d -элементами и противовоспалительная активность. Биоактивность соединений олова (IV) (аналога Ge (IV)) и отсутствие сведений о комплексообразовании $SnCl_4$ с этими лигандами определяют актуальность данного исследования. *Его цель:* расширение стереохимических представлений в области координационной химии p -элементов, а также необходимость понимания процессов в системах, до некоторой степени моделирующих биообъекты.

2. Постановка проблемы

Создание веществ, перспективных для применения в медицине на основе комплексов $SnCl_4$ и гидразидов (гидразонов) невозможен без разработки теоретических и экспериментальных основ направленного синтеза структур, отвечающим этим условиям. В этом плане особенно важно совершенствование методов синтеза в зависимости от свойств изучаемых объектов, а также использование рычагов управления, которыми в данной работе служили: подбор лигандов, отличающихся наличием, природой и расположением заместителей, а также изменение условий синтеза и апробирование различных его вариантов.

3. Основная часть

3.1. Анализ литературных данных по теме исследования. В ходе исследования комплексообразования $GeCl_4$ с гидразидами и соответствующими гидразонами HL^{1-26} установлено, что из-за сольволиза $GeCl_4$ в CH_3OH и CH_3CN комплексы с гидразидами и HL^{1-14} не образуются. В бензоле образуются хелаты $[GeCl_2(L^{10-14})_2]$ (I) с $O(C-O)-N(CH=N)$ -координацией (L^-) [1]:



HL^1 : $R^2 = H$, $R^1 = H$; HL^2 : $R^1 = 2-OH$; HL^3 : $R^1 = 2-NH_2$; HL^4 : $R^1 = 3-NH_2$; HL^5 : $R^1 = 4-NH_2$; HL^{6-8} : 2-N, 3-N, 4-N; HL^9 : $R^2 = 4-N(CH_3)_2$, $R^1 = H$; HL^{10} : $R^1 = 2-OH$; HL^{11} : $R^1 = 2-NH_2$; HL^{12-14} : 2-N, 3-N, 4-N; H_2L^{15} : $R^2 = 2-OH$, $R^1 = H$; H_2L^{16} : $R^1 = 2-OH$; H_2L^{17} : $R^1 = 2-NH_2$; H_2L^{18-20} : 2-N, 3-N, 4-N; H_2L^{21-23} : $R^1 = H$, $R^1 = 2-OH$; $R^1 = 2-NH_2$; H_2L^{24-26} : 2-N, 3-N, 4-N

При введении OH -группы в альдегидный фрагмент (H_2L^{15-17} , H_2L^{21-23} , H_2L^{24-26}) в CH_3OH и CH_3CN образуются $[Ge(L)_2]$ (II) и $[Ge(L^{17, 23, 24-26}HCl)_2]$ (III), при $R^1 = -NH_2$ и N_{py} происходит протонирование, а (+) заряд нейтрализуют Cl^- с однотипной $O(C-O)-N(CH=N)-O(Ph)$ -координацией имидной формы L^{2-} [1–5]. Состав комплексов удалось изменить при использовании $H_2L^{18}-H_2L^{20}$: в метаноле образуются $[Ge(L^{18-20}HCl)_2]$ (IV) и $[GeCl_2(CH_3OH)(L^{18, 19}HCl)]$ (V), с координацией по типу (III) и протонированным N_{py} [1, 5]. В бензоле образуются комплексы типа (II), но при наличии вакантного атома азота, в смеси с H_2L-HCl [1]. Особенностью является образование $[Ge(HL^{20})Cl_3]2CH_3COCH_3$ (VI) с ионом $GeCl_3^+$ и $O(C=O)-N(CH=N)-O(Ph)$ -координацией кетонной формы HL^- [1].

3.2. Результаты исследований. Установлено, что $SnCl_4$ с гидразидами 2-R-бензойной ($R=H, OH, NH_2$), 3-R-2-нафтойной и β -, γ -пиридинкарбоновых кислот в CH_3CN образует комплексы двух типов $[SnCl_4(HL)]$ (VII) и $[SnCl_4(LH)]$ (VIII) [5]. В них

реализуется узел SnCl_4ON , но различные координируемые формы гидразида: при наличии вакантного азотсодержащего заместителя (N_{py} , NH_2) имидная (**VIII**, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}(\text{NH}_2)$ -координация), а в остальных — амидная ($\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}(\text{NH}_2)$). В случае (**VIII**) (–) заряд делокализован по фрагменту $\text{N}=\text{C}-\text{O}$, его компенсация происходит за счет протонирования атома (N_{py} , NH_2). В системах « $\text{HL}^{2-14} - \text{SnCl}_4$ » (**A**) образуются комплексы, в которых сохраняется закономерность формирования формы лиганда подобно (**VIII**): с $\text{HL}^2 - [\text{SnCl}_4(\text{HL})]$ (**IX**, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$), а с $\text{HL}^{3-14} - [\text{SnCl}_4(\text{LH})]$ (**X**, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$) [5–7]. В случае наличия двух атомов азота ($\text{N}_{\text{py}}(\text{NH}_2)$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) протонируется только $\text{N}_{\text{py}}(\text{NH}_2)$. Введение $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы $\text{H}_2\text{L}^{9-14}$ позволяет получать (**X**) из метанола. При введении OH -группы ($\text{H}_2\text{L}^{15-17}$, $\text{H}_2\text{L}^{21-23}$) дентатность лиганда увеличивается до трех — образуются $[\text{SnCl}_3(\text{HL})]$ (**XI**) с амидной формой $\text{HL}^- (\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}-\text{O}(\text{Ph}))$ [8, 9]. При введении NH_2 - ($\text{H}_2\text{L}^{17, 23}$) или N_{py} ($\text{H}_2\text{L}^{18-20}$, $\text{H}_2\text{L}^{24-26}$) происходит протонирование, с изменением формы лиганда на имидную — $[\text{SnCl}_3(\text{LH})]$ (**XII**) (заряд компенсируется аналогично (**VIII**, **X**)). С H_2L^{26} в смеси $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH} - [\text{H}_2\text{L}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_6]$ (**XIII**) [5]. Апробированы системы «гидразид — SnCl_4 — альдегид» (**B**) и «комплексы (**VII**, **VIII**) — альдегид» (**B**) и выделены с 85–93 % (**B**) и 67–74 % (**B**) выходом **VIII**, **X**, **XII**. Комплексы **VII**, **IX**, **XI** целесообразно синтезировать из HL (**A**). **VII**–**XII** охарактеризованы термогравиметрическим, масс-спектрометрическим, рентгенофазовым и рентгено-структурным анализами (22 октаэдра), ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопией и квантово-химическими расчетами. Показано, что **VIII**–**XIII** подавляют на 80–100 % рост условно-патогенных бактерий [10, 11] и могут быть использованы как модификаторы активности липополисахаридов. Проведено сравнение комплекссообразующей способности SnCl_4 и GeCl_4 в ряду состав — структура — свойство, необходимое для поиска структур с определенной биоактивностью.

Литература

- Сейфуллина И. И. Особенности комплексобразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами [Текст] / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, Е. Э. Марцинко // Коорд. химия. — 2004. — Т. 30, № 3. — С. 228–234.
- Шматкова Н. В. Координационные соединения германия с хлорзамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович // Вопр. химии и хим. технологии. — 2003. — № 2. — С. 20–23.
- Галкин Б. М. Влияние на цитокинетический профиль комплексов германия (IV) с салицилальдегидами хлорбензойной та нитробензойной кислот на модели экспериментального запаления [Текст] / Б. М. Галкин, О. В. Никитин, И. И. Сейфуллина та ін. // Одеський медичний журнал. — 2008. — № 3(107). — С. 3–5.
- Шматкова Н. В. Квантово-химическое обоснование хелатов Ge (IV) с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Л. Н. Огниченко и др. // Укр. хим. журнал. — 2009. — Т. 75. — № 3. — С. 19–24.
- Сейфуллина И. И. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил) гидразонов замещенных бенз-(1-нафт) альдегидов [Текст] / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2008. — Т. 13, № 2. — С. 5–26.
- Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоилгидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз-) альдегидов в ацетонитриле [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Г. Согомонян и др. // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 3. — С. 77–84.
- Шматкова Н. В. Продукты взаимодействия SnCl_4 с нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил) гидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз-) альдегидов в ацетонитриле [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Г. Согомонян и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 5. — С. 101–105.
- Шматкова Н. В. Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова (IV) с бензоил-(салицилоил) гидразонами ароматических альдегидов [Текст] / Шматкова Н. В., Яловский Г. В., Сейфуллина И. И. и др. // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2009. — Т. 13, № 12. — С. 65–72.
- Шматкова Н. В. Комплексы Sn (IV) с 2-нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)-гидразонами 2-гидроксиарилальдегидов [Текст] / Н. В. Шматкова, Г. В. Яловский, И. И. Сейфуллина и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 4. — С. 165–168.
- Шматкова Н. В. Вплив ізонікотиніолгидразонів 2-гідрокси-нафт-, 4-діметиламінобензальдегідів та їх комплексів зі Sn (IV) на ріст умовно-патогенних бактерій [Текст] / Н. В. Шматкова, О. Ю. Зінченко, І. Й. Сейфулліна та др. // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2009. — Т. 14, № 12. — С. 154–162.
- Шматкова Н. В. Антибактеріальна активність ізонікотиніолгидразону салицилового альдегіду та його комплексів [Текст] / О. Ю. Зінченко, Н. В. Шматкова, Т. О. Філіпова та др. // Мікробіологія і біотехнологія. — 2009. — № 1(5). — С. 44–55.

ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА СТАНУМА С ГИДРАЗИДАМИ ТА ГИДРАЗОНАМИ

Н. В. Шматкова

Узагальнено результати досліджень комплексотворення GeCl_4 , SnCl_4 з гідрازیдами і гідразонами. Запропоновано ефективні методи синтезу комплексів Sn (IV) та виявлено чинники, що визначають їх склад, будову, форму координованого ліганду та протимікробну активність.

Ключові слова: SnCl_4 , станум (IV), гідразиди, гідразони, комплекси.

Наталія Володимирівна Шматкова, доцент кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, тел.: (095) 289-43-48, e-mail: nshmatkova@ukr.net.

PRODUCTS OF COMPLEXFORMATION OF TIN TETRACHLORIDE WITH HYDRAZIDES AND HYDRAZONES

N. Shmatkova

The results of investigations of complexformation of GeCl_4 , SnCl_4 with hydrazides and hydrazones were generalized. An effective method of synthesis of complexes Sn (IV) was proposed and identified the factors that determine their composition, structure, ligands coordination form and antimicrobial activity.

Keywords: SnCl_4 , tin (IV), hydrazides, hydrazones, complexes.

Natalia Shmatkova, assistant professor of Department of general chemistry and polymers of I. I. Mechnikov Odessa National University, tel.: (095) 289-43-48, e-mail: nshmatkova@ukr.net.